

PAT-NO: JP362057475A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62057475 A
TITLE: ADHESIVE
PUBN-DATE: March 13, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KIMURA, KAORU

TAKAHASHI, SHIN

HIRAIWA, AKIHIKO

SATO, MITSUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP60195711

APPL-DATE: September 6, 1985

INT-CL (IPC): C09J003/14

US-CL-CURRENT: 522/37, 526/298

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an adhesive produced by adding a photo-polymerization initiator to a specific cyanoacrylate adhesive, enabling rapid curing of the squeezed adhesive or adhesive in wide gap and suitable for the temporary fixing of a chip in electronic industry.

CONSTITUTION: The objective adhesive can be produced by adding a photo-phlymerization initiator to a 2-cyanoacrylate adhesive (e.g. 2-cyanoacrylic

acid methyl ester). The initiator is a hydrogen-pulling type compound (e.g. benzo phenone, benzyl, etc.) or a photo-cleaving type compound (e.g. benzoin methl ether) and the adhesive is preferably added further with a polymerization inhibi tor such as hydroquinone.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-57475

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)3月13日

C 09 J 3/14

7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 接着剤

⑭ 特 願 昭60-195711

⑮ 出 願 昭60(1985)9月6日

⑯ 発 明 者 木 村 馨 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
 ⑰ 発 明 者 高 橋 伸 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
 ⑱ 発 明 者 平 岩 明 彦 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
 ⑲ 発 明 者 佐 藤 三 善 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
 ⑳ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

明 細 書

1. 発明の名称

接着剤

2. 特許請求の範囲

1. 光重合開始剤を含有することを特徴とする
 2-シアノアクリレート系接着剤。

3. 発明の詳細な説明

(1) 発明の目的

「産業上の利用分野」

2-シアノアクリレート系接着剤は、被着材に吸着している微量水分等でアニオン重合して急速に硬化するという性質を有するため瞬間接着剤として電機産業、電子産業、機械産業、木工産業等の幅広い産業分野で、そして又医療用、歯科用、家庭用等としても使用され、金属、プラスチック、ゴム、木材、セラミックスなどの材料を接合するために利用されている。本発明の接着剤も従来2-シアノアクリレート系接着剤が使用されていたこれ等の分野で同様に幅広く利用できるものである。

「従来の技術」

従来の2-シアノアクリレート系接着剤は、2-シアノアクリル酸エステルを主成分とし、これに、安定剤として、アニオン重合禁止剤やラジカル重合禁止剤を配合したものを基本とし、性能を向上させるために種々の添加剤、例えば粘度を付与するための増粘剤、柔軟性付与のための可塑剤、着色のための染料・顔料、接着強度調節のための強化剤等が配合されたものである。

「発明が解決しようとする問題」

従来からの2-シアノアクリレート系接着剤は接着部からはみ出した接着剤の硬化が遅いため、接着ラインスピードの低下、未硬化接着剤蒸発による周辺部の白化、接着強度の低下などの問題がある。又、互いに密着しない被着材やギャップの大きい被着材の接着、あるいはポッティング等においても硬化が遅く同じ様な問題点を有している。本発明者等はこれらの問題点を解決すべく種々検討し、本発明を完成した。

(四) 発明の構成

「問題点を解決するための手段」

本発明は2-シアノアクリル酸エステルを主成分とする瞬間接着剤である2-シアノアクリレート系接着剤に光重合開始剤を含有させることを特徴とするものであって、それにより上記の問題点を解決したものである。

すなわち、2-シアノアクリレート系接着剤に光重合開始剤を添加すると、その接着剤は従来通りの瞬間接着剤の性能の他に、光が当たることによりはみ出し部が速硬化する、ギャップの大きい接着部においても速硬化する、さらにはポッティングにおいても速硬化するという予想外の作用を本発明者等は見出し上記問題点を解決したものである。

○ 光重合開始剤

本発明において用いられる光重合開始剤とは光照射による水素引抜き又は開裂によりラジカルとなり2-シアノアクリル酸エステル等のビニルモノマーのラジカル重合を開始させるもの

Ⅱ 光開裂タイプに属するもの

① ベンゾイン及びベンゾインエーテル系

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾイン、ベンゾイントリフェニルシリルエーテル

② アセトフェノン系

アセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン

③ ベンジルケタール系

ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール

④ プロピオフェノン系

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン

⑤ フェニルケトン系



1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、トリクロロメチルフェニルケトン

であって、本発明ではそれら水素引抜きタイプと光開裂タイプのいずれの光重合開始剤も使用されるが、本発明にとり有効なものとしては、①光活性が良い、②無毒又は低毒性で臭気がない、③耐候性がよく黄変性がない、④接着剤組成物にした場合、無色透明で貯蔵安定性がよいなどの性能を有するものである。

代表的な具体例を挙げれば次の通りである。

Ⅰ 水素引抜きタイプに属するもの

① ベンゾフェノン系


ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、-ベンゾイル安息香酸メチル、2, 4-ジエチルチオキサントン、-ベンゾイン安息香酸、3, 3', 4, 4'-テトラ(1-ブチルパーオキシカーボニル)ベンゾフェノン、4-(1-ブチルパーオキシカーボニル)ベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン

② ベンジル系

ベンジル

③ その他

ベンザルアセトン、ベンゾキノン、ナフトキノン、アンスラキノン、アンスラセン、フルオレン、9, 10-ジクロロアンスラセン、9, 10-ジプロモアンスラセン

これらの光重合開始剤のうち、本発明にとり好ましいものはベンジル、3, 3', 4, 4'-テトラ(1-ブチルパーオキシカーボニル)ベンゾフェノン、ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ジベンジルメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、-ベンゾイル安息香酸メチル、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ベンゾインイソブチルエーテル等である。

これらの光重合開始剤は通常接着剤中に0.01～1.0重量%好ましくは0.1～5重量%含有させる。又、これら光重合開始剤の他に、本発明の接着剤にはベンゾイルパーオキシド、クメン

ハイドロパーオキシド、*i*-ブチルパーベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤を少量併用してもよい。

○ 2-シアノアクリレート系接着剤

2-シアノアクリレート系接着剤は瞬間接着剤として広く市販されているものであって、その主成分は2-シアノアクリル酸エステルであって、その代表的な具体例としては次のものがある。

2-シアノアクリル酸のメチル、エチル、クロエチル、⁽ⁿ⁾-プロピル、*i*-プロピル、アリル、プロパギル、⁽ⁿ⁾-ブチル、*i*-ブチル、*i*-ブチル、⁽ⁿ⁾-ペンチル、⁽ⁿ⁾-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、テトラヒドロフルフリル、ヘブチル、2-エチルヘキシル、⁽ⁿ⁾-オクチル、ノニル、オキソノニル、デシル、⁽ⁿ⁾-ドデシル、エトオキシエチル、3-メトオキシブチル、エトオキシエトキシエチル、⁽ⁿ⁾-トリフルオロエチル、ヘキサフルオロイソプロピル等のエステルでありこれらの2-シアノアクリル酸

されている場合もある。

○ その他の添加剤

本発明の接着剤には、耐衝撃性、耐熱性、耐水性等の性能を向上させるためにビニル系モノマーを加えることが良く、添加可能⁽ⁿ⁾モノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、イタコン酸、イタコン酸無水物、イタコン酸エステル、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸エステル、2-クロロアクリル酸、2-クロロアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイミド、2-ビニルアクリル酸、2-ビニルアクリル酸エステル、桂皮酸、桂皮酸エステル等があげられ、本発明においては特にアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが好ましく、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの具体例としては、以下のものが挙げられる。

なおアクリル酸とメタクリル酸を併せて以下

エステルは一種又は二種以上の混合物として使用されている。

2-シアノアクリレート系接着剤には上記主成分のほかに貯蔵安定性を得るためにラジカル重合禁止剤やアニオン重合禁止剤が添加されており、具体的には、ハイドロキノン、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、りん酸、亜硫酸、二酸化硫黄、二酸化炭素、フッ化水素、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などが添加されている。

また接着剤に粘度付与するため、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリシアノアクリレート、セルロースアセテート、などを添加溶解して、接着剤の粘性を調節してある場合もある。

さらに、接着剤を着色するための染料や顔料、接着剤硬化物に柔軟性を付与するための可塑剤、接着剤の密着性向上のための強化剤、接着速度を高めるための潜存性硬化促進剤などが添加

(メタ)アクリル酸と称する。

(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、ヒドロキシエチル、プロピル、ヒドロキシプロピル、アリル、グリシジル、ブチル、2-ヒドロキシブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、⁽ⁿ⁾-オクチル、ベンジル、2-フェニルエチル、2-アセトキシエチル、2-ベンゾイルオキシエチル、エトオキシエチル、エトオキシエトオキシエチル、フェノキシエチル、フェノキシエトキシエチル、テトラヒドロフルフリル、3-フェニル-2-ヒドロキシプロピル、トリプロモフェニル等のエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノール-A-エチレンオキサイド(4 mol)付加物、ポリブタジエンジオール、ポリウレタンやポリエステル等のジ(メタ)アクリル酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のトリ(メタ)

アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールのテトラ(メタ)アクリル酸エステル。

これらのビニル系モノマーが添加される際の量は、接着剤の主成分である2-シアノアクリル酸エステルに対して、通常50重量%以内、より好ましくは20重量%以内である。これらのビニル系モノマーは光照射によって単独に重合するか、または2-シアノアクリル酸エステルと共重合するものである。

さらに本発明の接着剤には、硬化物の補強効果、充填性、液性改良などをねらって有機又は無機系の充填材を添加することも好ましく、それらの具体例としては、以下のものがある。

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリ(エチレン/プロピレン)、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、NBR、SBR、IIR、などの微粉末。

ポリアセタール、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の短繊維やウイスキー。

エステルにラジカル重合禁止剤やアニオン重合禁止剤を添加調合し、次いで、光重合開始剤を追加し、更に、必要に応じてビニル系モノマー、充填材、その他を添加して、常温で撹拌し均一な溶液又は分散状態として製造するのが好ましい。この場合光重合開始剤を追加後は、実質的に光が当たらない暗所で調合しなければならない。

又、接着剤調合後は、外部の光で重合硬化が起きないように、遮光性の容器へ充填保管しなければならない。

「作用」

2-シアノアクリル酸エステルは水やアミンなどの塩基によってアニオン重合して硬化する性質があり、2-シアノアクリレート系接着剤はこの性質を利用したものである。

本発明では、この2-シアノアクリレート系接着剤に光重合開始剤を添加し、光エネルギーによりラジカル重合する性能をも付与させたものであり、アニオン重合性とラジカル重合性を併せ持つ、2-シアノアクリレート系接着剤は

シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、炭化硅素、窒化硅素、シリカアルミナ、ガラス、カーボン、グラファイトなどの微粉末。

シリカ、アルミナ、チタン酸カリウム、石こう、ガラス、カーボンなどの短繊維やウイスキー。

これらの充填材は硫酸、りん酸、スルホン酸、亜硫酸などの、希釈溶液で表面処理してから、添加、調合する方法がとられる。

又、シランカップリング剤、シリコーン油、フッ素化合物等で疎水性に表面処理された充填材を添加、調合することも好ましいことである。

これら充填材の粒径は0.1~100μmであるものが好ましく、接着剤中に30重量%以下好ましくは10重量%以下で併用することが好ましい。

。接着剤の製造条件

本発明の接着剤は、市販のシアノアクリレート系接着剤に光重合開始剤を混合分散させることにより製造し得るが、2-シアノアクリル酸

従来の接着剤が有した、はみ出し部分の硬化が遅い、白化現象を有する、接着強度の低下があるという問題点を一挙に解決するという作用を有するものである。

さらに本発明の接着剤は、ビニル系モノマーを主成分とする紫外線硬化型接着剤の代わりにも使用出来、それらの接着剤が有している、空気に接触している接着剤表面と、光が充分透過しにくい接着剤深層部では硬化が遅いという問題点を解決する作用も有し、優れた紫外線硬化型接着剤にもなり得るものでもある。

実施例1

2-シアノアクリル酸エチル100部にハイドロキノン0.05部、二酸化硫黄0.001部、メタンスルホン酸0.001部、ベンジル3部を加えて均一な接着剤を調合した。

従来の瞬間接着剤と同様、JIS K 6861に従って接着性能を測定した結果は次の通りであった。

被 着 材	セ ッ ト タ イ ム	引張剪断接着強さ
天 然 ゴ ム	10 秒	材 料 破 断
A B S	15 秒	"
メタアクリル	15 秒	"
鉄	20 秒	205 kgf/cm ²

次に、鋼板上に接着剤一滴を滴状に塗布し、集光型UVランプ(80W/cm²)を用いランプとの間隔10cmで照射したところ20秒で接着剤は完全硬化した。次に、半集光型UVランプ(80W/cm²)を用いランプとの間隔15cmで照射したところ120秒で完全硬化した。

一方、ベンジンを添加しない従来の接着剤について半集光型UVランプで、同様に照射したが、硬化に3分以上を要した。

実施例 2

2-シアノアクリル酸エチル100部にポリメタクリル酸メチル5部、ハイドロキノン0.05部、

一方、光重合開始剤を添加しない従来の接着剤では、半集光型UVランプで同様に照射しても硬化に3分以上を要した。

また、この接着剤で黒色の天然ゴム成型物同志を25℃、85%RHの作業場にて接着し、直ちに半集光型UVランプ(80W/cm²)を用い間隔10cmで接着界面を30秒間照射して、1晩放置後外観検査すると、接着界面に白化は全く認められなかったが、光重合開始剤を添加しない従来の接着剤では、同じ様に処理しても界面の白化は著しいものであった。

さらに、この接着剤でアルミニウム板に直径5mmのアルミニウム棒を盛り上げ接着し、直ちに半集光型UVランプ(80W/cm²)を用い間隔10cmで接着部を30秒間照射し、23℃、60%RHで1時間養生後、圧縮剪断接着強さを測定したところ35kgf/10mm²であった。光重合開始剤の添加してないものでは16kgf/10mm²にすぎなかった。

二酸化硫黄0.002部を加えて、粘度2000cpとした。次いで、3, 3', 4, 4'-テトラ(1-ブチルパーオキシカーボニル)ベンゾフェノン1部を加えて接着剤を調合した。実施例1と同様にして接着性^(能)を調べた結果は次の通りであった。

被 着 材	セ ッ ト タ イ ム	引張剪断接着強さ
天 然 ゴ ム *	20 秒	材 料 破 断
A B S *	60 秒	"
メタアクリル *	40 秒	"
鉄 **	60 秒	195 kgf/cm ²

* テストピースの厚み3mm

** テストピースの厚み1.6mm

次に、鋼板上に接着剤一滴を滴状に塗布し、集光型UVランプ(80W/cm²)を用いランプとの間隔10cmで照射したところ15秒で完全硬化した。又、半集光型UVランプ(80W/cm²)を用いランプとの間隔15cmで照射したところ90秒で完全硬化した。

実施例 3 ~ 16

実施例1と同様にして接着剤を調合しその性能を測定した結果を表-1に示す。

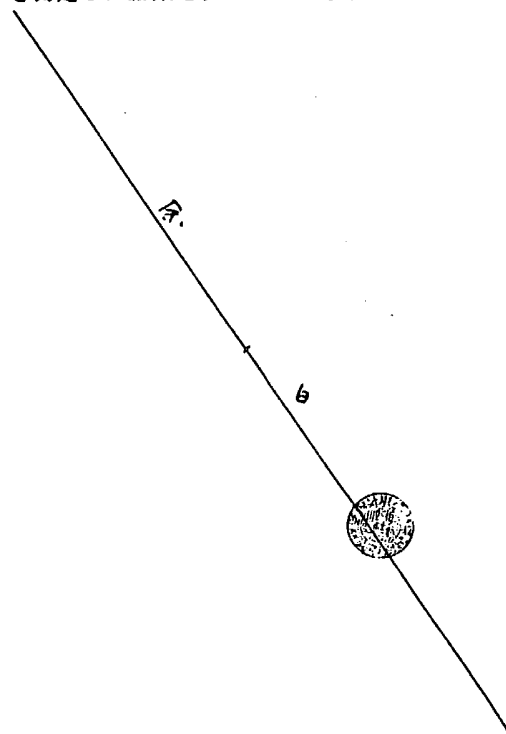


表 - 1


実施例	シアノアクリル酸エステル	重合禁止剤	光重合開始剤 他	ビニルモノマー	充填材	その他成分	UV硬化能	接着性能 他
3	メチル 100部	SO ₂ 0.001部 CF ₃ ·CO ₂ H 0.001部 ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.1	ベンゾフェノン 3部 ベンゾイルパーオキシド 0.1部	CH ₂ =CH·CO ₂ (CH ₂ ·CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅ 5部 (CH ₂ =CH·CO ₂) ₂ C ₂ H ₅ 1部 CH ₂ =C(CO ₂ H) 0.05			半集光型 100秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 90秒 引張剪断: 材料破断
4	エチル 100部	SO ₂ 0.001部 ハイドロキノン 0.05	ジエトキシアセトフェノン 1部		シラン処理シリカ(疎水性) 5部 (アエロジル** R202)	ポリメチルメタクリレート 3部	半集光型 90秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 30秒 引張剪断: 材料破断
5	イソブチル 50部 エチル 50部	SO ₂ 0.001部 ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.05	ジベンジルメチルケタール 3部			ジアリルフタレートブレポリマー 5部	半集光型 90秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 40秒 引張剪断: 材料破断
6	3-メトキシブチル 100部	SO ₂ 0.002部 カチコール 0.05	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 1部		シラン処理シリカ(疎水性) 5部 (アエロジル** R202)	セルロースアセテート 3部	半集光型 90秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 40秒 引張剪断: 材料破断
7	エチル 100部	SO ₂ 0.003部 CH ₃ -  -SO ₂ H 0.003部 ハイドロキノン 0.05	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3部	ポリエチレングリコールジメタクリレート (PEG + 2000) 20部	ポリアセタールウイスキー 5部	ポリビニルアセテート 5部	半集光型 90秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 30秒 引張剪断: 材料破断

表 - 1 - 2

実施例	シアノアクリル酸エステル	重合禁止剤	光重合開始剤 他	ビニルモノマー	充填材	その他成分	UV硬化能	接着性能 他
8	エチル 100部	SO ₂ 0.002部 ハイドロキノン 0.05	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 3部	トリメチロールプロパン トリアクリレート 30部		ポリメチルメタクリレート 3部	半集光型 60秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 30秒 引張剪断: 材料破断
9	エチル 100部	SO ₂ 0.002部 ハイドロキノン 0.1部	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 3部 クメンハイドロパーオキシド 0.5部	アロニックス* M-111 10部		ポリメチルメタクリレート 3部	半集光型 120秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 30秒 引張剪断: 材料破断
10	エチル 100部	SO ₂ 0.001部 ハイドロキノン 0.05	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 3部	アロニックス* M-6100 30部			半集光型 120秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 3分 引張剪断: 材料破断
11	エチル 95部 アリル 5部	SO ₂ 0.001部 ハイドロキノン 0.05	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 3部	グリシジルメタクリレート 10部		ポリブチルアクリレート 3部	半集光型 150秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 30秒 引張剪断: 材料破断
12	エチル 100部	SO ₂ 0.001部 ハイドロキノン 0.05	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 3部	CH (CH ₂ =CH·CH=C·CO ₂) ₂ C ₂ H ₅ 5部			半集光型 150秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 30秒 引張剪断: 材料破断
13	エチル 100部	SO ₂ 0.001部 ハイドロキノン 0.05	4,4'-ジクロルベンゾフェノン 3部			ポリビニルアセテート 20部	半集光型 150秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 90秒 引張剪断: 材料破断

表 - 1 - 3

実施例	シアノアクリル酸エステル	重合禁止剤	光重合開始剤 他	ビニルモノマー	充填材	その他成分	UV硬化能	接着性能 他
14	エチル 100部	SO ₂ 0.001部 ハイドロキノ ン 0.05	⑧-ベンゾ イル安息香 酸メチル2部 ベンゾイン 1部	NBR末端シアクリレート (MW=2000) 10部			半集光型 45秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 30秒 引張剪断: 材料破断
15	イソプロ ピル 100部	SO ₂ 0.001部 ハイドロキノ ン 0.05	4'-イソプロ ピル-2-ヒ ドロキシ-2 -メチルプロ ピオフェノン 5部	アロニックス* M-5700 CN 5部 (CH ₂ =CH·CH=C(CN)·CO ₂ 1/2 C ₈ H ₁₀ 5部	シラン処理シ リカ (疎水性) 5部 (アエロジル** R202) 3部	ポリメチルメ タクリレート 3部	半集光型 60秒	メタクリル同志接着 セットタイム: 60秒 引張剪断: 材料破断
16	エチル 50部 ヘキシル 50部	SO ₂ 0.001部 ハイドロキノ ン 0.05	ベンゾイン イソブチル エーテル 1部 ベンジル 1部	アロニックス* M-5400 10部	カーボン粉末 3部		半集光型 90秒	同エ

* 商品名: 東亜合成化学工業株式会社製

** 商品名: 日本アエロジル株式会社製

(f) 発明の効果

本発明者等は2-シアノアクリレート系接着剤に光重合開始剤を配合することによって、従来からの瞬間接着剤に光硬化性能を付与し、これによって、接着時の⁽³⁾は出し液或いはギャップの大きい接着部に起因する問題点を解決し得た。

従来の接着剤が有していた問題点を解決した本発明の接着剤は従来の瞬間接着剤とは異なる新しい用途開発⁽⁴⁾可能とするものであり、たとえば、エレクトロニクス関連のチップ仮固定用に用いられるという用途が開かれ、本発明によって奏される効果は優れたものである。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社